

51

Int. Cl.:

C 07 d, 51/42

BW

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



52

Deutsche Kl.: 12 p, 7/01

10

# Offenlegungsschrift 2 356 644

11

21

Aktenzeichen: P 23 56 644.1

22

Anmeldetag: 13. November 1973

43

Offenlegungstag: 22. Mai 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 16. November 1972

33

Land: Schweiz

31

Aktenzeichen: 16728-72

54

Bezeichnung: Mittel zur Hemmung des Pflanzenwachstums

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: CIBA-GEIGY AG, Basel (Schweiz)

Vertreter gem. § 16 PatG: Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Koenigsberger, R., Dipl.-Chem. Dr.; Holzbauer, R., Dipl.-Phys.;  
Zumstein jun., F., Dr.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Fischer, Hanspeter, Dr., Bottmingen (Schweiz)

DT 2 356 644

BEST AVAILABLE COPY

5.74 409 821/1149

22/90

5-8509/-

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Asemann  
Dr. R. Koenigsberger - Dipl. Phys. R. Holzbauer  
Dr. F. Zumstein jun.  
Patentanwälte  
8 München 2, Bräuhausstraße 4/III

Deutschland

2356644

Mittel zur Hemmung des Pflanzenwachstums

Die vorliegende Erfindung betrifft das Pflanzenwachstum hemmende, insbesondere herbizide Mittel, die Pyrimidin-Derivate als Wirkstoffe enthalten, sowie neue 5-Nitropyrimidinderivate mit herbiziden Eigenschaften. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Unkrautbekämpfung unter Verwendung solcher Wirkstoffe und der sie enthaltenden Mittel.

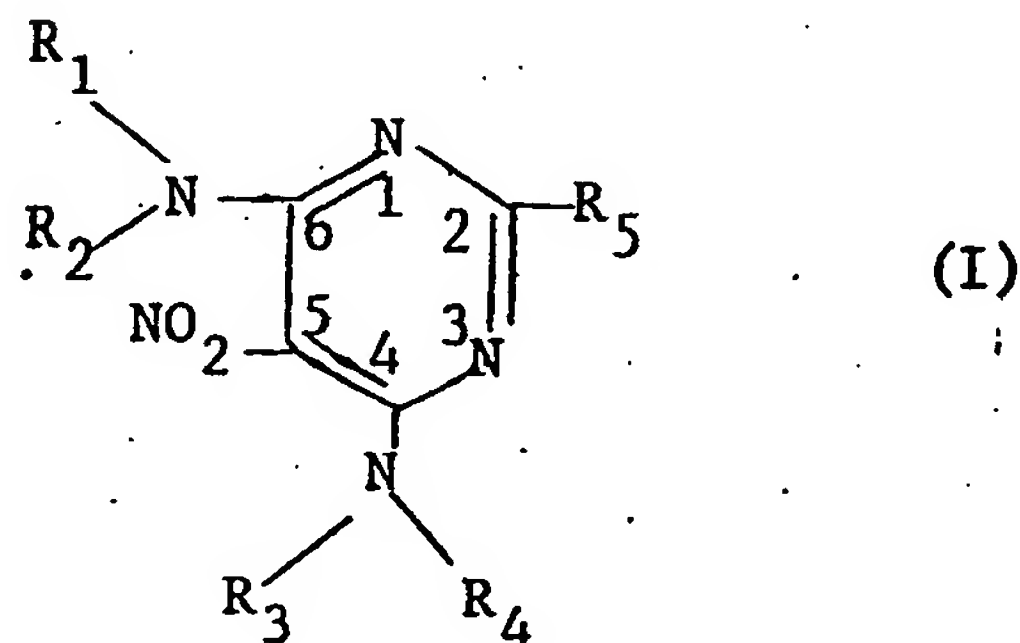
Bestimmte 2,4-Bis(subst.amino)-pyrimidine werden in der französischen Patentschrift Nr. 1,572,620 als Fungizide und Insektizide beschrieben. In der niederländischen Auslegeschrift Nr. 68.14057 werden substituierte Pyrimidine genannt, die fungizide Wirkung vor allem gegen phytopatogene Pilze an Obst- und Gemüsepflanzen aufweisen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die 5-Nitropyrimidine der Formel I, sowie ihre Additionssalze, den Pflanzenstoffwechsel im hemmenden Sinne zu beein-

409821/1149

flussen vermögen, ohne aufgelaufene Pflanzen nennenswert im Sinne eines Nachauflauf-Herbizids zu schädigen.

Die Wirkstoffe der erfindungsgemässen Mittel haben die Formel I:



In dieser Formel bedeuten:

- $R_1$  einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Alkenylrest mit höchstens 5 C-Atomen, einen Cycloalkyl-, einen niederen Alkoxyalkyl-, Hydroxyalkyl- oder Cyanoalkyl-Rest,
- $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander je Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,
- $R_4$  einen niederen Alkyl- oder Cycloalkylrest und
- $R_5$  Wasserstoff oder einen niederen Alkoxy-, Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkylamino- oder Dialkylaminorest oder ein Halogenatom.

2356644

Unter niederen Alkyl-Resten sind in Formel I geradkettige oder verzweigte Reste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen zu verstehen, wie z.B. Methyl-, Aethyl-, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert. Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, und die Isomeren der  $C_5$  - und  $C_6$  - Alkylreste. Die niederen geradkettigen oder verzweigten Alkylreste mit 1 bzw. 2 bis 6 Kohlenstoffatomen bilden auch den Alkylteil von Alkoxy-, Halogenalkyl-, Hydroxyalkyl-, Cyanoalkyl- und Alkylamino-Substituenten.

Unter Alkenyl-Resten werden in der Formel I geradkettige oder verzweigte Reste mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen verstanden, z.B. Propenyl-, Butenyl-, Pentenyl-Reste; bevorzugt sind der Allyl-, Methallyl, 3-Methyl-butenyl- oder n-Butenyl-Rest. Als Cycloalkyl-Reste mit 3 bis 6 Ringkohlenstoffatomen sind z.B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl zu nennen. Diese Ringe können durch Methyl oder Aethyl substituiert sein.

Als Halogenalkyl-Rest ist Trifluormethyl und Trichlormethyl bevorzugt. Unter Halogen ist Fluor, Chlor, Brom und Jod zu verstehen.

Unter Additionssalzen sind die Salze mit anorganischen und organischen starken Säuren gemeint, vorzugsweise Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Fluorborsäure ( $HF_4$ ), Perchlorsäure, Methyl- oder Aethylschwefelsäure, Halogenbenzoesäuren, Trichloressigsäure und aromatische Sulfonsäuren wie Methansulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure.

Bevorzugt sind jene Verbindungen der Formel I und ihre Salze, worin

- R<sub>1</sub> einen Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkylrest mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einen Alkenylrest mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen darstellt,
- R<sub>2</sub> Wasserstoff bedeutet,
- R<sub>3</sub> Wasserstoff oder die Methylgruppe darstellt,
- R<sub>4</sub> für die Methyl-, Aethyl- oder Isopropylgruppe steht, und
- R<sub>5</sub> den Methoxyrest, den Methyl- oder Aethylrest, den Trifluormethyl- oder Trichlormethylrest, insbesondere aber den Methylrest bedeuten.

Besonders bevorzugt sind noch solche Wirkstoffe der Formel I, in denen die in 4- und 6-Stellung stehenden substituierten Aminoreste nicht identisch sind und/oder mindestens einer der Reste R<sub>1</sub> und R<sub>4</sub> ein verzweigter Alkylrest mit 3 bis 5 C-Atomen ist.

Die in den erfindungsgemässen Mitteln enthaltenden Wirkstoffe beeinflussen das Pflanzenwachstum in verschiedener Weise. So hemmen, verzögern und unterbinden sie in erster Linie die Keimung. Die Pyrimidin-Derivate der Formel I sind in den üblichen Aufwandmengen, wie erwähnt, nicht phytotoxisch gegenüber den aufgelaufenen Pflanzen, hemmen aber das Längenwachstum bei einzelnen Pflanzenarten, und begünstigen auch Knospenruhe. Bei sehr hohen Dosierungen von über 10 kg AS/ha können die Pflanzen auch nach dem Auflaufen unterschiedlich geschädigt werden und sogar eingehen. Einige Wirkstoffe der Formel I besitzen daneben auch fungizide, insbesondere pflanzenfungizide Wirkung.

Die neuen Mittel sind besonders zur Behandlung von Getreide und Rasen geeignet. Bei Getreide wird das Längenwachstum vermindert, ohne dass eine Reduktion des Ernteertrages beobachtet wird. Behandelt man beispielsweise aufgelaufene Pflanzen von Sommerweizen, Roggen, Hafer und Reis (Pflanzen im 2-Blattstadium) mit 0,05 %igen Dispersionen folgender Wirkstoffe:

- 2-Methyl-4-äthylamino-6-(3'-pentyl-amino)-5-nitro-pyrimidin,
- 2-Methoxy-4-6-bis-äthylamino-5-nitro-pyrimidin,
- 2-Methyl-4,6-bis(äthylamino)-5-nitropyrimidin,
- 2-Methoxy-4-(3'-pentylamino)-5-nitro-6-äthylamino-pyrimidin,
- 2-Methyl-4-(2'-pentylamino)-6-äthylamino-5-nitro-pyrimidin,

so erhält man nach 21 Tagen eine 50 bis 60 %ige Hemmung des Längenwachstums. Die Pflanzen sind kräftig und dunkelgrün. Gleichartige Ergebnisse erhält man bei Zierpflanzen z.B. *Impatiens* spp., *Chrysanthemum* und Soja mit 0,1 %igen Wirkstoffdispersionen. Der Zustand der Versuchspflanzen ist ebenfalls sehr gut. Bei Behandlung von bestehenden Rasenkulturen wird das Längenwachstum der Rasengräser verzögert, die Bestockung erhöht. Rasenunkräuter, wie z.B. die sich stark und schnell versamende *Poa annua*, Löwenzahn, Wegericharten, Disteln etc., werden am Auskeimen und Auflaufen sehr stark gehemmt und so gut aus bestehenden Rasenkulturen entfernt. Die Hemmung des Längenwachstums liegt bei einer Rasenmischung bestehend aus *Poa pratensis*, *Festuca ovina*, *Festuca rubra* und *Lolium* zwischen 30 bis 70 % (Aufwandmenge 5 kg/ha).

Ferner können die Wirkstoffe bzw. entsprechende Mittel auch als Wachstumsregulatoren zur Verminderung des Fruchtansatzes oder zur Ausdünnung von Fruchtbehang, zur Fruchtablösung z.B. bei Citrus oder zur Verzögerung der Blüte sowie als Defoliantien und zur Verhinderung unerwünschter Geiztriebbildung (Tabak, Tomaten, Zierpflanzen, Weinreben u.a.) eingesetzt werden. Dazu eignen sich besonders wiederum die oben erwähnten 5 Verbindungen. Hervorzuheben ist besonders der Einsatz zur Geiztriebhemmung in Tabak und zur Austriebshemmung bei lagernden Knollen, beispielsweise bei Zierpflanzenknollen, bei Kartoffeln oder bei Zwiebeln. Nitropyrimidine der Formel I verleihen in geringen Dosen einer behandelten Pflanze grössere Unempfindlichkeit gegen Trockenheit, Frost und stärkeren Salzgehalt im Erdboden und können nach Behandlung von Zuckerrohr den Zuckergehalt erhöhen.

Vor allem können die neuen Mittel aber als Vorauf-  
lauf-Herbizide in verschiedensten Kulturpflanzungen, wie Getreide, Mais, Reis, Baumwolle, Soja, Sorghum, Zuckerrüben, Kartoffeln, Bohnen, Erdnuss etc. eingesetzt werden. Die Aufwandmengen sind verschieden und vom Applikationszeitpunkt abhängig. Sie liegen zwischen 0,1 und 10 kg Wirkstoff pro Hektar bei Applikation vor dem Auflaufen der Pflanzen und für die Behandlung von bestehenden Rasenkulturen vorzugsweise bis zu 5 kg pro Hektar. Um eine Verunkrautung z.B. von Eisenbahndämmen, Fabrikanlagen und Strassen etc. zu verhindern, setzt man gewöhnlich bis zu 30 kg Wirkstoff pro Hektar ein.



Herbizide Wirkung bei Applikation der Wirkstoffe vor dem  
Auflaufen der Pflanzen (preemergence-Applikation)

- a) Die Wirkstoffe werden mit Komposterde in Konzentrationen von 32 mg Wirkstoff pro Liter Erde (= 16 kg/ha) und 8 mg Wirkstoff pro Liter Erde (= 4 kg/ha) vermischt. In diese Erde werden folgende Testpflanzen eingesät (Saatschalen 5 cm tief mit Erde gefüllt).

*Solanum lycopersianum*

*Setaria italica*

*Avena sativa*

*Lolium perenne*

*Sinapis alba*

*Stellaria media*

Anschliessend werden die Saatschalen bei 22° bis 25° und 50 bis 70 % relativer Luftfeuchtigkeit im Gewächshaus gehalten. Nach 20 Tagen wird der Versuch ausgewertet. Die Bonitierung erfolgt nach folgendem Index:

1 = Pflanzen abgestorben

2-8 = Zwischenstufen der Schädigung

9 = Pflanzen ungeschädigt (Kontrolle)

- b) Unmittelbar nach der Einsaat der Testpflanzen werden die Wirkstoffe als wässrige Suspension, erhalten aus einem 25%igen Spritzpulver, auf die Erdoberfläche appliziert. Dann werden die Saatschalen bei 22° bis 23° und 50 bis 70 % relativer Luftfeuchtigkeit gehalten. Nach 28 Tagen wird der Versuch ausgewertet. Als Testpflanzen werden verwendet:



Unkräuter:

Cyperus esculentus  
Lolium multiflorum  
Alopecurus myosuorides  
Digitaria sanguinalis  
Amaranthus docendens  
Setaria italica  
Echinochloa crus galli  
Rottboellia exelt.

Kulturpflanzen:

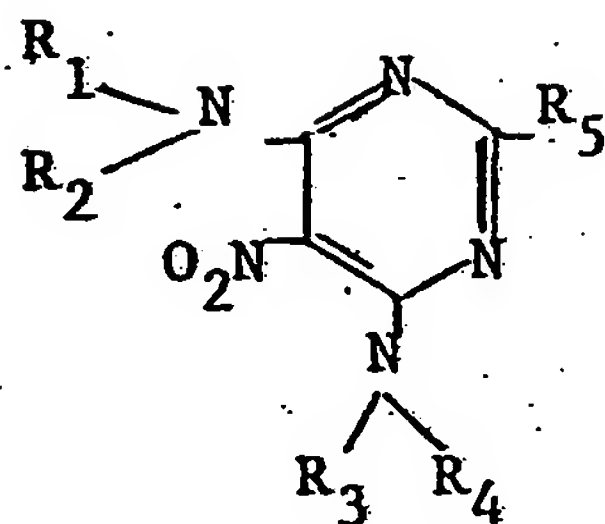
Soja (Glycine hyspida)  
Baumwolle (Gossypium herbaccara)  
Mais (Zea Mais)  
Weizen (Triticum vulgare)  
Luzerne (Medicago sativa)  
Reis (Oryza)  
Zuckerrübe (Beta)  
Sorghum hybridum

Die Bonitierung erfolgt nach dem unter a) angegebenen Index. Die Aufwandmengen betragen 2 und 4 kg Wirkstoff pro Hektar.

In diesen Versuchen zeigten die erfindungsgemässen Mittel eine ausgezeichnete herbizide Wirkung auf die angegebenen Testunkräuter. Kulturpflanzen werden dabei nicht geschädigt.

Entsprechend Methode b) wurden verschiedene Verbindungen der nachstehenden Liste geprüft. In der anschliessenden Tabelle stehen die Wirkungsnoten bei Aufwandmengen von 4 kg/ha vor dem Komma, diejenigen bei Aufwandmengen von 2kg/ha hinter dem Komma.

Liste von Wirkstoffen der Formel I



Verbdg. No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub>	physikalische Daten (°C)
1	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Fp. 169-170°
2	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Fp. 55-60°
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Fp. 65-68°
4	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5635
5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5893
6	CH <sub>2</sub> =CH-CH-   CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
7	-CH(CH <sub>3</sub> )-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5640
8	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5620
9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5760
10	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5615
11	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Fp. 50-52°
12	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Fp. 45°
13	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Fp. 28°
14	-CH(CH <sub>3</sub> )-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5532
15	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Fp. 101-102°
16	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5660
17	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,555
18	-CH-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5558
19	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Fp. 30-31°

409821/1149

2356644

Verbdg. No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub>	physikalische Daten (°C)
20	-CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CF <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5209
21	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CF <sub>3</sub>	Fp. 65-70°
22	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	i-(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	H	CF <sub>3</sub>	Fp. 60-65°
23	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CF <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5175
24	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	Fp. 140-142°
25	-CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CCl <sub>3</sub>	
26	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CCl <sub>3</sub>	
27	-CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CCl <sub>3</sub>	
28	Sec. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	-OCH <sub>3</sub>	Fp. 98-99°
29	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	-OCH <sub>3</sub>	Fp. 77-78°
30	tert. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-OCH <sub>3</sub>	Fp. 59-60°
31	Sec. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	Sec. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	-OCH <sub>3</sub>	Kp. 157°/0,001 Torr
32	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-OCH <sub>3</sub>	Fp. 103-105°
33	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-OCH <sub>3</sub>	Kp. 162°/0,001 Torr
34	Sec. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-OCH <sub>3</sub>	Kp. 138°/0,001 Torr
35	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Fp. 45-47°
36	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	-OCH <sub>3</sub>	Kp. 145°/0,001 Torr
37	Sec. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	-OCH <sub>3</sub>	Kp. 160°/0,05 Torr
38	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Kp. 150°/0,04 Torr
39	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Kp. 185°/0,05 Torr
40	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	-OCH <sub>3</sub>	Fp. 167-168°
41	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	Cl	Fp. 128-130°
42	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	Cl	Fp. 130-132°
43	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	Cl	Fp. 58-60°
44	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	-NHC <sub>6</sub> H <sub>13</sub> (n)	Fp. 58-50°
45	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	-NH-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Kp. 185°/0,001 Torr
46	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Fp. (roh) 102-105°
47	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Kp. 160°/0,001 Torr

409821/149

BAD ORIGINAL  
COPY

Verbindg. No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub>	physikalische Daten (°C)
48	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	-NHCH <sub>3</sub>	Fp. 155-157°
49	Sec.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	Sec.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	Kp. 104°/0,001 Torr
50	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	Fp. 80-81°
51	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Kp. 120°/0,001 Torr
52	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	
53	tert.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	tert.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	Fp. 106-107°
54	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	Fp. 96-97°
55	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	Fp. 192-193°
56	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	
57	-CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	
58	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	H	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	H	CH <sub>3</sub>	Fp. 70-72°
59	Cyclopropyl	H	Cyclopropyl	H	CH <sub>3</sub>	Fp. 147-148°
60	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub>	Fp. 99-101°
61	Sec.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	Sec.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>3</sub>	Fp. 36-39°
62	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	Kp. 140°/0,001 Torr
63	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub>	Kp. 100°/0,02 Torr
64	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	CH <sub>3</sub>	Fp. 41-43°
65	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	Fp. 109-111°
66	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp. 58-60°
67	Cyclopentyl	H	Cyclopentyl	H	CH <sub>3</sub>	Fp. 71-73°
68	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CN	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	Fp. 76-78°
69	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	Fp. 128-130°
70	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	Fp. 64-66°
71	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	Fp. 77-79°
72	Cyclopropyl	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	Fp. 118-119°
73	-CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub>	Fp. 40-42°
74	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>3</sub>	Fp. 60-62°
75	Cyclohexyl	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	Fp. 78-80°
76	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp. 98-99°

409821/1149

COPY

Verbindg. No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub>	physikalische Daten (°C)
77	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	Kp. 180°/0,001 Torr
78	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	Fp. 200-201
79	-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	
80	-CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub>	n <sub>20</sub> <sup>D</sup> = 1,5590

Die folgende Tabelle I gibt einige nach Testmethode a) erhaltenen Ergebnisse:

Tabelle I

Verbindung No.	Konz. kg/ha	Solanum	Setaria	Avena sat.	Lolium	Sinapis	Stellaria
28	16	2	1	7	3	8	6
33	16	2	1	3	1	3	1
36	16	2	1	3	2	5	1
43	16	7	1	6	1	8	9
49	16	4	2	6	3	7	6
62	16 4		1	1 2		2 4	2

In der folgenden Tabelle II sind einige nach Testmethode b) erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt: (Notenwerte für 4 kg/ha vor, für 2 kg/ha nach dem Komma).

Tabelle II

## Kulturpflanzen

## Unkräuter

Verb.Nr.	Rottboellia exelt.	4,5 1,1 1,1 2,3 6,7 6,8 2,4 6,6 2,2 2,2
	Echinochloa crusgalli	2,3 1,1 1,1 1,1 1,2 2,2 1,2 2,3 1,1 1,1
	Setaria italica	2,6 1,1 1,1 1,2 7,7 4,7 4,5 2,8 1,1 1,1
	Amaranthus	3,4 1,1 2,2 3,4 2,2 5,9 3,4 3,4 1,1 1,2
	Digitaria sanguin.	1,3 1,1 1,1 2,2 1,3 2,3 1,1 2,2 1,1 1,1
	Alopecurus myos.	7,7 2,2 1,1 2,3 2,3 2,2 2,8 7,8 1,1 1,1
	Lolium multiflorum	8,8 2,3 1,2 3,3 3,5 3,3 2,6 7,8 1,2 1,2
	Cyperus esculentus	1 9 9   8 8 7
	Luzerne Medicago	9,9 8,9 9,9 9,9 9,9 8,9 7,8 7,9 5,6 6,8
	Weizen Triticum	8,8 7,9 9,9 5,7 9,9 9,9 7,8 3,3 5,6 2,3
	Mais Zea	6,6 9,9 3,7 8,8 9,9 9,9 8,9 8,9 7,8 3,6
	Sorghum hybridum	6,7 8,8 2,2 4,7 8,8 9,9 6,9 8,8 2,6 1,2
	Trockenreis Oryza	6,8 2,7 3,8 6,6 6,7 4,5 2,6 6,6 3,3 7,7
	Wasserreis Oryza	1,1 1,2  3,4      
	Soja Glycine	9,9 7,8 7,9 9,9 2,9 9,9 9,9 9,9 9,9 9,9
	Baumwolle	9,9 7,9 9,9 9,9 9,9 9,9 9,9 9,9 7,9 7,8
	Beta Zuckerrübe	6,7 4,9 6,7 9,9 9,9 8,9 8,9 7,9 2,2 3,7

Verb.Nr.

13

409821/1149

33

36

38

43

47

58

59

62

63



Besonders gute herbizide Eigenschaften zeigten ferner Mittel, die die folgenden Wirkstoffe enthalten:

2-Chlor-4-isopropylamino-6-pentyl-(3)-amino-5-nitro-pyrimidin

2-Chlor-4,6-bis-isopropylamino-5-nitro-pyrimidin

2-Methoxy-4,6-bis-äthylamino-5-nitro-pyrimidin

2-Methoxy-4-sec.butylamino-6-methylamino-5-nitro-pyrimidin

2-Methoxy-4-äthylamino-6-tert.butylamino-5-nitro-pyrimidin

2-Methoxy-4,6-bis-isopropylamino-5-nitro-pyrimidin

2-Methoxy-4-sec.butylamino-6-äthylamino-5-nitro-pyrimidin

2-Methoxy-4-pentyl-(3)-amino-6-äthylamino-5-nitro-pyrimidin

2-Methyl-4-pentyl(3)-amino-6-äthylamino-5-nitro-pyrimidin

2-Methoxy-4-isopropylamino-6-pentyl-(3)-amino-5-nitro-pyrimidin

2-Dimethylamino-4-isopropylamino-6-pentyl-(3)-amino-5-nitro-pyrimidin

2-Aethylamino-4-isopropylamino-6-pentyl-(3)-amino-5-nitro-pyrimidin

und die entsprechenden 2-Isopropyl- und 2-Trifluormethyl-pyrimidine.

Die Herstellung erfindungsgemässer Mittel erfolgt in an sich bekannter Weise durch inniges Vermischen und Vermahlen von Wirkstoffen der allgemeinen Formel I mit geeigneten Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Zusatz von gegenüber der Wirkstoffen inerten Dispersions- oder Lösungsmitteln. Die Wirkstoffe können in den folgenden Aufarbeitungsformen vorliegen und angewendet werden :

feste Aufarbeitungsformen : Stäubemittel, Streumittel, Granulate, Umhüllunggranulate, Imprägnierungsgranulate und Homogengranulate;

in Wasser dispergierbare Wirkstoffkonzentrate : Spritzpulver, (wetttable powder), Pasten, Emulsionen;

flüssige Aufarbeitungsformen : Lösungen.

Zur Herstellung fester Aufarbeitungsformen (Stäubemittel, Streumittel, Granulate) werden die Wirkstoffe mit festen Trägerstoffen vermischt. Als Trägerstoffe kommen zum Beispiel Kaolin, Talkum, Bolus, Löss, Kreide, Kalkstein, Kalkgrits, Ataclay, Dolomit, Diatomeenerde, gefällte Kieselsäure, Erdalkalisilikate, Natrium- und Kaliumaluminiumsilikate (Feldspäte und Glimmer), Calcium- und Magnesiumsulfate, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoff, gemahlene pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrindemehl, Holzmehl, Nussschalermehl, Cellulosepulver, Rückstände von Pflanzenextraktionen, Aktivkohle etc., je für sich oder als Mischungen untereinander in Frage.

Die Korngrösse der Trägerstoffe beträgt für Stäubemittel zweckmässig bis ca. 0,1 mm und für Granulate 0,2 mm oder mehr.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den festen Aufarbeitungsformen betragen 0,5 bis 80 %.

Diesen Gemischen können ferner den Wirkstoff stabilisierende Zusätze und/oder nichtionische, anionenaktive und kationenaktive Stoffe zugegeben werden, die beispielsweise die Haftfestigkeit der Wirkstoffe auf Pflanzen und Pflanzenteilen verbessern (Haft- und Klebemittel) und/oder eine bessere Benetzbarkeit (Netzmittel) sowie Dispergierbarkeit (Dispergatoren) gewährleisten. Als Klebemittel kommen beispielsweise die folgenden in Frage : Olein-Kalk-Mischung, Cellulosederivate (Methylcellulose, Carboxymethylcellulose), Hydroxyäthylenglykoläther von Mono- und Dialkylphenolen mit 5 bis 15 Äthylenoxidresten pro Molekül und 8 bis 9 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Ligninsulfonsäure, deren Alkali- und Erdalkalisalze, Polyäthylenglykoläther (Carbowax), Fettalkoholpolyglykoläther mit 5 bis 20 Äthylenoxidresten pro Molekül und 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Fettalkoholteil, Kondensationsprodukte von Äthylenoxid, Propylenoxid, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylalkohole, Kondensationsprodukte von Harnstoff-Formaldehyd sowie Latex-Produkte.

In Wasser dispergierbare Wirkstoffkonzentrate, d. h. Spritzpulver (wetable powder), Pasten und Emulsionskonzentrate stellen Mittel dar, die mit Wasser auf jede gewünschte Konzentration verdünnt werden können. Sie bestehen aus Wirkstoff, Trägerstoff, gegebenenfalls den Wirkstoff stabilisierenden Zusätzen, oberflächenaktiven Substanzen

und Antischaummitteln und gegebenenfalls Lösungsmitteln. Die Wirkstoffkonzentration in diesen Mitteln beträgt 5 bis 80 %.

Die Spritzpulver (wetable powder) und Pasten werden erhalten, indem man die Wirkstoffe mit Dispergiermitteln und pulverförmigen Trägerstoffen in geeigneten Vorrichtungen bis zur Homogenität vermischt und vermahlt. Als Trägerstoffe kommen beispielsweise die vorstehend für die festen Aufarbeitungsformen erwähnten in Frage. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Trägerstoffe zu verwenden. Als Dispergatoren können beispielsweise verwendet werden: Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und sulfonierten Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd sowie Alkali-, Ammonium- und Erdalkalisalze von Ligninsulfonsäure, weiter Alkylarylsulfonate, Alkali- und Erdalkalimetallsalze der Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Fettalkoholsulfate, wie Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptadecanole und Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykoläther, das Natriumsalz von Oleylmethyltraurid, ditertiäre Acetylen-glykole, Dialkyldilaurylammoniumchlorid und fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze.

Als Antischaummittel kommen zum Beispiel Silicone in Frage.

Die Wirkstoffe werden mit den oben aufgeführten Zusätzen so vermischt, vermahlen, gesiebt und passiert, dass bei den Spritzpulvern der feste Anteil eine Korngrösse von 0,02 bis 0,04 und bei den Pasten von 0,03 mm nicht überschreitet. Zur Herstellung von Emulsionskonzentraten und

und Pasten werden Dispergiermittel, wie sie in den vorangehenden Abschnitten aufgeführt wurden, organische Lösungsmittel und Wasser verwendet. Als Lösungsmittel kommen beispielsweise die folgenden in Frage : Alkohole, Benzol, Xylol, Toluol Dimethylsulfoxid, N,N-dialkylierte Amide, N-Oxide von Aminen, insbesondere Trialkylaminen, und im Bereich von 120 bis 350° siedende Mineralölfractionen. Die Lösungsmittel müssen praktisch geruchlos, nicht phytotoxisch, den Wirkstoffen gegenüber inert und dürfen nicht leicht brennbar sein.

Ferner können die erfindungsgemässen Mittel in Form von Lösungen angewendet werden. Hierzu wird der Wirkstoff bzw. werden mehrere Wirkstoffe der allgemeinen Formel I in geeigneten organischen Lösungsmitteln, Lösungsmittelgemischen, Wasser oder Gemischen von organischen Lösungsmitteln mit Wasser gelöst. Als organische Lösungsmittel können aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, deren chlorierte Derivate, Alkyl-naphthaline, Mineralöle allein oder als Mischung untereinander verwendet werden. Die Lösungen sollen die Wirkstoffe in einem Konzentrationsbereich von 1 bis 20 % enthalten. Diese Lösungen können entweder mit Hilfe eines Treibgases (als Spray) oder mit speziellen Spritzen (als Aerosol) aufgebracht werden.

Den beschriebenen erfindungsgemässen Mitteln lassen sich andere biozide Wirkstoffe oder Mittel beimischen. So können die neuen Mittel ausser den genannten Verbindungen der allgemeinen Formel I, zum Beispiel Insektizide, Fungizide, Bakterizide, Fungistatika, Bakteriostatika oder Nematizide zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums enthalten. Die erfindungsgemässen Mittel können ferner noch

Pflanzendünger, Spurenelemente, usw. enthalten.

Im folgenden werden Aufarbeitungsformen der neuen Wirkstoffe der allgemeinen Formel I beschrieben. Teile bedeuten Gewichtsteile.

Granulat

Zur Herstellung eines 5 %igen Granulates werden die folgenden Stoffe verwendet :

5	Teile	2-Methoxy-4-äthylamino-5-nitro-6-sec.butylamino-pyrimidin,
0,25	Teile	Epichlorhydrin,
0,25	Teile	Cetylpolyglykoläther,
3,50	Teile	Polyäthylenglykol,
91	Teile	Kaolin (Korngrösse 0,3 bis 0,8 mm)

Die Aktivsubstanz wird mit Epichlorhydrin vermischt und in 6 Teilen Aceton gelöst, hierauf wird Polyäthylenglykol und Cetylpolyglykoläther zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wird auf Kaolin aufgesprüht und anschliessend im Vakuum verdampft.



Spritzpulver

Zur Herstellung eines a) 50 %igen, b) 25 %igen und c) 10 %igen Spritzpulvers werden folgende Bestandteile verwendet :

a)	50	Teile	2-Methoxy-4-äthylamino-5-nitro-6-(pent-3'-ylamino)-pyrimidin,
	5	Teile	Natriumdibutyl-naphthylsulfonat,
	3	Teile	Naphthalinsulfonsäuren-Phenolsulfonsäuren-Formaldehyd-Kondensat 3:2:1,
	20	Teile	Kaolin,
	22	Teile	Champagne-Kreide;
b)	25	Teile	2-Methyl-4-isopropylamino-5-nitro-6-methylamino-pyrimidin,
	5	Teile	Oleylmethyltraurid-Natrium-Salz,
	2,5	Teile	Naphthalinsulfonsäuren-Formaldehyd-Kondensat,
	0,5	Teile	Carboxymethylcellulose,
	5	Teile	neutrales Kalium-Aluminium-Silikat,
	62	Teile	Kaolin;
c)	10	Teile	2-Dimethylamino-4-sec.butylamino-5-nitro-6-methylamino-pyrimidin,
	3	Teile	Gemisch der Natriumsalze von gesättigten Fettalkoholsulfaten,
	5	Teile	Naphthalinsulfonsäuren-Formaldehyd-Kondensat,
	82	Teile	Kaolin.

Der angegebene Wirkstoff wird auf die entsprechenden Trägerstoffe (Kaolin und Kreide) aufgezogen und anschließend vermischt und vermahlen. Man erhält Spritzpulver von vorzüglicher Benetzbarkeit und Schwebefähigkeit. Aus solchen Spritzpulvern können durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Wirkstoffkonzentration erhalten werden. Derartige Suspensionen werden zur Bekämpfung von Unkräutern und Ungräsern in Kulturpflanzungen im Voraufverfahren und zur Behandlung von Rasenanlagen verwendet.

Paste

Zur Herstellung einer 45 %igen Paste werden folgende Stoffe verwendet :

45	Teile	2-Chlor-4-isopropylamino-5-nitro-6-(pent-3'-yl-amino)-pyrimidin,
5	Teile	Natriumaluminiumsilikat,
14	Teile	Cetylpolyglykoläther mit 8 Mol Äthylenoxid,
1	Teil	Oleylpolyglykoläther mit 5 Mol Äthylenoxid,
2	Teile	Spindelöl,
10	Teile	Polyäthylenglykol,
25	Teile	Wasser.

Der Wirkstoff wird mit den Zuschlagstoffen in dazu geeigneten Geräten innig vermischt und vermahlen. Man erhält eine Paste, aus der sich durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration herstellen lassen. Die Suspensionen eignen sich zur Behandlung von Rosenanlagen.

Emulsionskonzentrat

Zur Herstellung eines 25 %igen Emulsionskonzentrates werden

25	Teile	2-Methyl-4-isopropylamino-5-nitro-6-pentyl(3)-amino-pyrimidin,
5	Teile	Mischung von Nonylphenolpolyoxyäthylen und Calcium-dodecylbenzol-sulfonat,
35	Teile	3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexen-1-on,
35	Teile	Dimethylformamid

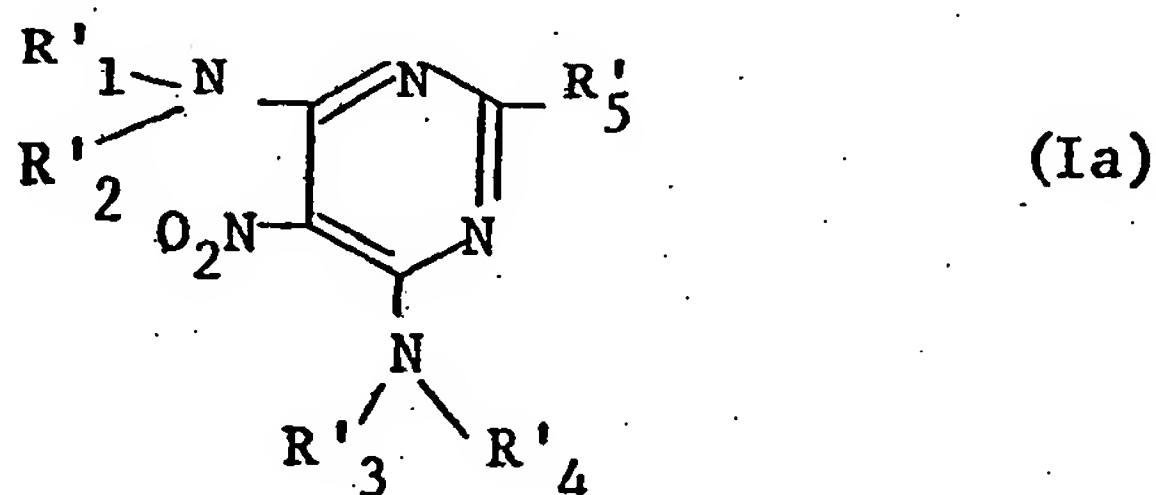
miteinander vermischt. Dieses Konzentrat kann mit Wasser zu Emulsionen auf geeignete Konzentrationen verdünnt werden. Solche Emulsionen eignen sich zur Bekämpfung von Unkräutern in Kulturpflanzungen.

Anstatt des jeweiligen in den vorhergehenden Formulierungsbeispielen angegebenen Wirkstoffs kann auch eine andere der von der Formel I umfassten Verbindungen verwendet werden.

Der Grossteil der Wirkstoffe der Formel I und der in der vorstehenden Liste aufgeführten Stoffe sind neue, in der Literatur noch nicht beschriebene Verbindungen.

Bekannt sind lediglich einige Verbindungen, z.B. solche, in denen  $R_5$  Wasserstoff oder Methyl bedeutet und gleichzeitig  $R_2$  und  $R_3$  Wasserstoff und  $R_1$  und  $R_4$  gleiche niedere Alkylreste (Methyl, tert. Butyl) darstellen (J.Chem.Soc. 1970, S. 494; 1965, S. 3770 und J. Appl. Chem. 74 (1954).

Besonders wirksame neue Verbindungen sind jene, welche der Formel Ia entsprechen:



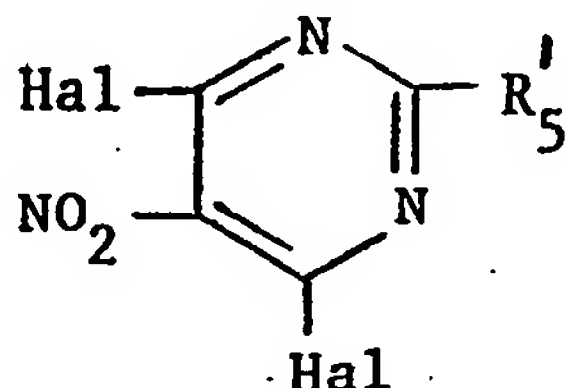
worin

- $R'_1$  einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Alkenylrest mit höchstens 5 C-Atomen, einen Cycloalkylrest oder einen niederen Hydroxyalkyl- oder Cyanoalkyl-rest,
- $R'_2$  und  $R'_3$  je Wasserstoff oder niederes Alkyl,
- $R'_4$  einen Alkylrest mit 2 bis 6 C-Atomen oder einen Cycloalkyl-rest und
- $R'_5$  den Methoxyrest, einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, den Dimethylaminorest oder einen Trihalogenmethylrest bedeuten.

Darunter stechen wirkungsmässig noch jene besonders hervor, bei denen  $R'_5$  niederes Alkyl, insbesondere Methyl ist,  $R'_1$  und  $R'_4$  Cycloalkyl- oder Alkylreste sind, von denen mindestens einer verzweigt ist und die substituierten Aminoreste in 4- und 6-Stellung nicht identisch sind.

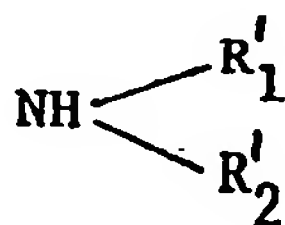
Die Herstellung neuer Wirkstoffe der Formeln I und Ia erfolgt entsprechend den für die Herstellung der bekannten Vertreter dieser Verbindungsgruppe vorgeschlagenen Methoden.

Die neuen 5-Nitropyrimidine der Formel Ia werden gemäss vorliegender Erfindung erhalten, indem man ein entsprechendes 4,6-Dihalogen-5-nitro-pyrimidin-Derivat der Formel II :

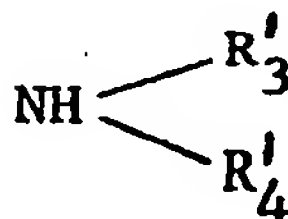


( II )

worin  $R_5'$  die unter Formel Ia angegebenen Bedeutungen hat und Hal je für ein Halogenatom, vorzugsweise für Chlor oder Brom steht, nacheinander mit Aminen der Formeln III und/oder IV :



( III )



( IV )

in Gegenwart eines säurebindenden Mittels und gegebenenfalls eines Lösungs- und/oder Verdünnungsmittels umgesetzt. In den Formeln II , III , und IV haben die Symbole  $R_1'$  bis  $R_5'$  die unter Formel Ia angegebenen Bedeutungen.

Der bei Verwendung unterschiedlicher Amine der Formeln III oder IV notwendige stufenweise Austausch ist sowohl temperatur- als auch zeit- und lösungsmittelabhängig. Im allgemeinen liegen die Reaktionstemperaturen im Bereich von -60 bis +120°C, wobei für den Austausch des 1. Halogenatoms Temperaturen zwischen -60 bis +20°C und der des 2. Halogenatoms Temperaturen zwischen 10 und 50°C oder



höher gewählt werden müssen.

Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel kommen für die erfindungsgemäßen Umsetzungen Wasser, Ketone wie Aceton oder Methyläthylketon, Aether und ätherartige Verbindungen wie Dioxan oder Tetrahydrofuran, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe und Halogenkohlenwasserstoffe, ferner Nitrile wie Acetonitril, N,N-dialkylierte Amide wie Dimethylformamid oder Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, sowie Gemische solcher Lösungsmittel untereinander in Betracht.

Als säurebindende Mittel sind für das erfindungsgemäße Verfahren anorganische Basen wie Alkalimetall- und Erdalkalimetall-hydroxide, -hydrogencarbonate und -carbonate am besten geeignet. Es kommen aber auch als organische Basen tertiäre Amine wie Trialkylamine, Dialkylamine, Pyridin und Pyridinbasen in Frage. Ebenso kann die jeweilige Aminkomponente der Formel III oder IV im Ueberschuss eingesetzt, als säurebindendes Mittel dienen. Bevorzugt werden Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid.

Als Zwischenprodukte lassen sich nach Austausch eines Halogenatoms gegen den Rest eines Amins der Formel III oder IV, 4(6)-Amino-6-(4)-halogen-5-nitro-pyrimidin-Derivate isolieren, von denen ein Teil noch nicht in der Literatur beschrieben sind.

Für die Herstellung von 4,6-Diamino-5-nitro-pyrimidin-Derivaten der Formel Ia, bei denen R'<sub>5</sub> für eine Dimethylaminogruppe oder den Methoxy-Rest steht, verwendet man entweder 2,4,6-Trihalogen-5-nitro-pyrimidin oder ein 2-Alkylthio-4,6-dichlor-5-nitro-pyrimidin-Derivat als Ausgangsstoffe. Die in 4- und 6-Stellung befindlichen

Halogenatome werden hierzu auf dem im vorangehenden beschriebenen Wege ausgetauscht, das verbleibende, in 2-Stellung befindliche Halogen wird dann gegen den Rest des entsprechenden Amins oder Alkohols ausgetauscht.

Die Reaktionstemperaturen liegen für diesen Verfahrensschritt bei 30 bis 120°C. Als säurebindende Mittel und als Lösungs- oder Verdünnungsmittel kommen die oben aufgeführten in Betracht.

Durch Austausch der RS-Gruppe eines 2-Alkylthio-4,6-diamino-pyrimidins gegen den Rest RO-mittels eines Alkanolates, wie zum Beispiel eines Alkalimetall-Methylates in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, vorzugsweise des dem Alkanolat entsprechenden Alkanol oder ferner Dimethylsulfoxid, Dimethylcellosolve etc., bei Temperaturen zwischen 0 und 130°C, erhält man die gewünschten 4,6-Diamino-5-nitro-2-alkoxy-pyrimidine.

Für die Herstellung von Additionssalzen setzt man die Pyrimidin-Derivate der Formel I und Ia in an sich bekannter Weise mit anorganischen und organischen Säuren um. Bevorzugt sind für die Pyrimidin-Derivate der Formel I die starken Säuren, wie Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure, Fluorborsäure, Phosphorsäuren, Alkylschwefelsäuren etc..

Die folgenden Beispiele dienen zur Veranschaulichung der Herstellungsverfahren für die beschriebenen Verbindungen. Diese und weitere auf dem in den Beispielen beschriebenen Wegen hergestellte Pyrimidin-Derivate der Formeln I und Ia sind bereits in der Liste im vorderen Teil der Beschreibung aufgeführt.

Temperaturen sind in °Celsius angegeben.

Beispiel 1

a) In eine Lösung von 60,0 g 2-Methylthio-4,6-dichlor-5-nitro-pyrimidin in 750 ml absolutem Aethanol werden bei ca. 35°C ohne Kühlung, 50 g Aethylamin-Gas langsam eingeleitet. Anschliessend wird die Mischung 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und bei 45°C im Vakuum zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird mit 500 ml Wasser aufgeschlemmt, abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Das Produkt wird aus einem Gemisch von Hexan und Pentan im Verhältnis 10 : 1 umkristallisiert. Das 2-Methylthio-4,6-bis-äthylamino-5-nitro-pyrimidin hat den Fp. 130 bis 131°C.

b) 11,25 g 4,6-Diäthylamino-2-methylthio-5-nitro-pyrimidin werden in 200 ml absolutem Methanol vorgelegt. Danach werden 20 ml Triäthylamin und anschliessend 3,2 g Natrium-methylat, in 50 ml absolutem Methanol gelöst, zugegeben. Dieses Gemisch wird 20 Stunden bei 90°C, am Rückfluss gerührt, anschliessend auf Zimmertemperatur gekühlt. Hernach wird die Lösung in 2 Liter Eiswasser gegossen und die Temperatur mit wenig Eis bei 25°C gehalten. Die nun ausgefallenen Kristalle werden abgenutscht, mit Wasser gewaschen und im Wasserstrahlvakuum bei 70°C über KOH 16 Stunden getrocknet. Man erhält 9,3 g 2-Methoxy-4,6-bis-äthylamino-5-nitro-pyrimidin mit einem Fp. von 98 bis 100°C. Bei Umkristallisation aus Isopropyläther erhält man gelbliche Kristalle mit einem Fp. von 103 bis 105°C.

### Beispiel 2

In eine Lösung von 3,7 g 2,4,6-Trichlor-5-nitro-pyrimidin und 50 ml Aethanol werden bei 0°C 3 g Aethylamingas eingeleitet. Die Lösung wird dann 30 Minuten lang bei 5 bis 10°C gehalten und anschliessend bei 30°C am Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das 2-Chlor-4,6-bisäthylamino-5-nitro-pyrimidin hat den Fp. 130 bis 132°C.

Erhitzt man methanolische Lösung von 2-Chlor-4,6-bisäthylamino-5-nitro-pyrimidin in Gegenwart von Natriummethylat, so erhält man 2-Methoxy-4,6-bis-äthylamino-5-nitro-pyrimidin, gemäss Beispiel 1b.

### Beispiel 3

30 g (0,1 Mol) 2-Methyl-mercapto-4-aethylamino-5-nitro-6-(3-pentylamino)-pyrimidin werden in 400 ml Methanol gelöst. 8,1 g (0,15 Mol) Natriummethylat, gelöst in 100 ml Methanol, werden mit 20 ml Triäthylamin zur vorgelegten Lösung gegeben. Das Gemisch wird 16 Std. unter Rückfluss gekocht, eingedampft und mit 200 ml Wasser versetzt. Danach wurde 3x mit Aether extrahiert, die Extrakte über  $MgSO_4$  getrocknet, filtriert und die ätherische Lösung eingedampft. Als Rückstand blieben 21,1 g 2-Methoxy-4-äthylamino-5-nitro-6-(3-pentylamino)pyrimidin Kp. 162°C/0,001 Torr ( 74,5% der Theorie).

		C	H	N	S
Analysendaten:	Ber.	50,87	7,47	24,72	-
	Gef.	51,53	7,66	24,45	< 0.3

Beispiel 4

20,7 g 2-Methyl-4,6-dichlor-5-nitro-pyrimidin werden in 300 ml Alkohol gelöst, vorgelegt und 12 ml Triäthylamin zugegeben. Anschliessend werden bei 25 bis 30°C im Eisbad 6 g Aethylamin eingeleitet resp. zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur eine halbe Stunde gerührt, anschliessend eingedampft und der Rückstand mit 300 ml Wasser versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgenutscht und der Filtrerrückstand mit Wasser gewaschen, bis der Auslauf keine Cl-Jonen mehr enthält. Nun wird das Produkt am Wasserstrahlvakuum bei 50°C getrocknet. Man erhält das 2-Methyl-4,6-bis-äthylamino-5-nitro-pyrimidin mit dem Fp. von 109 bis 110°C.

Beispiel 5

a) Zu 32,5 g (0,156 Mol) 2-Methyl-4,6-di-chlor-5-nitro-pyrimidin werden 30 ml Triäthylamin zugegeben. Bei -18°C werden 3,5 g i-Propylamin (0,16 Mol) zugetropft und danach 11/4 Std. bei dieser Temperatur gerührt. Anschliessend wird das Gemisch auf 4 l Wasser gegossen, der Niederschlag abgenutscht und 3 mal mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird bei 50° und 11 Torr 16 Std. getrocknet. Man erhält 26,4 g 2-Methyl-4-chlor-5-nitro-6-isopropylamino-pyrimidin, Fp. 69-72°C. Die Reinsubstanz (umkristallisiert aus Hexan) schmilzt bei 77-79°C.

b) Zu 8,05 g (0,035 Mol) 2-Methyl-4-chlor-5-nitro-6-isopropylamino-pyrimidin werden 10 ml Triäthylamin zugegeben. Unter Eiskühlung werden 7,3 g (0,1 Mol) sec. Butylamin langsam zugetropft und 16 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird eingedampft, mit 500 ml Wasser angeschlämmt und 3 mal mit Aether extrahiert. Die Aetherextrakte werden mit  $MgSO_4$  getrocknet, filtriert und eingedampft. Man erhält 9,0 g 2-Methyl-4-isopropylamino-6-sec. butylamino-5-nitro-pyrimidin (36,5%) als Öl.

Beispiel 6

Zu 5,4 g (0,025 Mol) 2-Methyl-4-äthylamino-5-nitro-6-chlor-pyrimidin, [Fp. = 58-61° und hergestellt analog Beispiel 5a] gelöst in 150 ml Alkohol abs., werden 5 ml Triäthylamin gegeben und danach 2,6 g (0,03 Mol) 3-Aminopentan addiert. Nach 2 Std. wurde das Gemisch eingedampft, mit ca. 300 ml Wasser versetzt und 2 mal mit Aether extrahiert. Die kombinierten Aetherextrakte werden mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und eingedampft. Man erhält 7,5 g 2-Methyl-4-äthylamino-5-nitro-6-(3'-pentylamino)-pyrimidin, Kp. 140°C/0,001 Torr.

	C	H	N	Cl
Analysendaten: Ber.	53,91	7,92	26,20	-
Gef.	53,86	7,95	25,83	<0,1

Beispiel 7

19,4 g (0,1 Mol) 4,6-Dichlor-5-nitropyrimidin werden in 250 ml Alkohol gelöst, und danach bei max. 40° (Eisbad) 22,5 g Äthylamin (0,5 Mol) eingeleitet. Nach 15 Minuten Nachrühren wird eingedampft und mit Wasser versetzt. Die Suspension wird abgenutscht und 3 mal mit Wasser gewaschen. Danach wurde bei 11 Torr und 50°C 16 Std. getrocknet. Man erhält 19,9 g 4,6-Bis(äthylamino)-5-nitropyrimidin; Fp. 80-81°C. Fp. nach Umkristallisieren aus Hexan: 81-82°C

	C	H	N	Cl
Analysendaten: Ber.	45,09	6,20	33,15	-
Gef.	45,57	6,11	33,03	<0,1



Beispiel 8

5,4 g 4-i-Propylamino-5-nitro-6-chlorpyrimidin (J.Chem.soc. 1970/494) (0,025 Mol) werden in Alkohol gelöst und mit 5 ml Triäthylamin versetzt. Bei Raumtemperatur werden 3,5 g (0,04 Mol) Pentyl-(3)-amin zugesetzt und anschliessend 16 Std. bei ca. 100° Badtemperatur unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wird eingedampft, mit ca. 200 ml Wasser versetzt und 3 mal mit Aether extrahiert. diese Aetherextrakte werden über  $MgSO_4$  getrocknet und eingedampft. Der Rückstand enthält das gewünschte 4-i-Propylamino-5-nitro-6-(3-pentylamino)-pyrimidin.

Beispiel 9

15,6 g 2-Methylmercapto-4-isopropylamino-5-nitro-6-(3-pentylamino)-pyrimidin (0,05 Mol) werden, in 250 ml Alkohol gelöst, vorgelegt. Danach werden 20 ml Triäthylamin und 3 g Dimethylamin zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Hochdruck (12 Bar) 16 Std. bei 100°C gehalten, bis aufgrund des Dünnschichtchromatogramms (Kieselgel, Hexan/Aceton 5:1) kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden ist. Das Gemisch wird eingedampft, mit Wasser versetzt und 2 mal mit Aether extrahiert. Die Aetherextrakte werden über  $MgSO_4$  getrocknet, filtriert und eingedampft. Man erhält 13,5 g 2-Dimethylamino-4-isopropylamino-5-nitro-6-(3-pentylamino)-pyrimidin, Kp. 160°C/0,001 Torr.

		C	H	N	S
Analysendaten:	Ber.	54,17	8,44	27,08	-
	Gef.	55,06	8,54	26,55	< 0,5



### Beispiel 10

1,15 g (0,005 Mol) 2,4,6-Trichlor-5-nitropyrimidin werden in 50 ml Alkohol gelöst und anschliessend mit 2,9 g (0,05 Mol) Isopropylamin versetzt. Es wurde 3 Std. bei Raumtemperatur gerührt, nachdem zuerst die Temperatur auf 35°C stieg und anschliessend eingedampft. Der Rückstand wird mit 100 ml Wasser versetzt und 2 mal mit Aether extrahiert. Der Aetherextrakt wurde über  $MgSO_4$  4 Std. getrocknet, filtriert und eingedampft. Ausbeute an 2,4,6-Tri-isopropylamino-5-nitro-pyrimidin beträgt 1,1 g Oel; Kp. 185° bei 0,001 Torr.

### Beispiel 11

a) 10 Mol Isobutyronitril und 10 Mol abs. Aethanol werden gemischt und bei max. 30° 10 Mol HCl-Gas eingeleitet. Nach dem Rühren über Nacht wird eine Lösung von 10 Mol Ammoniak in 1,5 lt. abs. Aethanol zugetropft und über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wird filtriert und zur Trockene eingengt, dann in ca. 2 lt. Methanol gelöst und zu einer Lösung von 30 Mol  $NaOCH_3$  in 3,5 lt. Methanol gegeben. Nach der Zugabe wird über Nacht bei 20° gerührt. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend eingengt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit HCl angesäuert. Dabei kristallisiert das 4,6-Dihydroxy-2-isopropyl-pyrimidin aus. Fp. 290°-300°.

b) 220 g 4,6-Dihydroxy-2-isopropyl-pyrimidin werden bei 0°C zu 500 ml 100% Salpetersäure gegeben und 1 Std. gerührt. Anschliessend giesst man das Nitriergemisch auf Eiswasser, filtriert, wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuum über  $P_2O_5$ . Man erhält 110g 4,6-Dihydroxy-2-isopropyl-5-nitro-pyrimidin vom Fp. 300°C.

c) 110 g (0,55 Mol) 4,6-Dihydroxy-2-isopropyl-5-nitro-pyrimidin werden zu 400 ml  $\text{POCl}_3$  gegeben. Nun tropft man 110 ml N,N-Diäthylanilin zu, wobei die Temperatur auf  $45^\circ\text{C}$  ansteigt. Man kocht noch 1 Std. am Rückfluss und giesst das Ganze nach dem Abkühlen auf Eiswasser, welches anschliessend filtriert wird. Der Rückstand wird mit Aether extrahiert, wobei man 65 g 4,6-Dichlor-2-isopropyl-5-nitro-pyrimidin Fp.  $32^\circ\text{C}$  erhält.

d) 5 g 4,6-Dichlor-2-isopropyl-5-nitro-pyrimidin werden in 100 ml abs. Aethanol gelöst, mit 5 ml Triäthylamin und 5,9 g Isopropylamin versetzt und über Nacht gerührt. Nach dem Eindampfen des Reaktionsgemisches wird das Produkt in Wasser aufgenommen und mit Aether extrahiert. Man erhält 5,5 g 2-Isopropyl-4,6-bis(diisopropylamino)-5-nitro-pyrimidin Fp.  $45^\circ\text{C}$ .

#### Beispiel 12

a) 4,72 g (0,02 Mol) 4,6-Dichlor-2-isopropyl-5-nitro-pyrimidin werden in 100 ml abs. Aethanol gelöst. Bei  $-30^\circ$  werden 2 g (0,02 Mol) Triäthylamin und 0,9 g (0,02 Mol) Aethylamin zugegeben. Es wird nun 4 Std. bei  $-20^\circ$  und 6 Std. bei  $0^\circ$  gerührt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch zur Trockene eingeeengt und das Produkt in Wasser aufgenommen und mit Aether extrahiert. Man erhält 4,5 g 2-Isopropyl-4-äthylamino-5-nitro-6-chlor-pyrimidin vom Fp.  $50^\circ$ .

b) 0,02 Mol 4-Aethylamino-6-chlor-2-isopropyl-5-nitro-pyrimidin werden in 100 abs. Aethanol gelöst, mit 0,05 Mol Triäthylamin und 0,05 Mol Isopropylamin versetzt und über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird so dann zur Trockene eingeeengt und das Produkt in Wasser aufgenommen und mit Aether extrahiert. Die Ausbeute 2-Isopropyl-4-äthylamino-6-isopropylamino-5-nitro-pyrimidin beträgt 90%,  $n_D^{20}$  : 1,5660.

Beispiel 13

5,25 g (0,02 Mol) 4,6-Dichlor-5-nitro-2-trifluormethyl-pyrimidin (J.Org.Chem. 26 (1961) S. 4504-8) werden in 150 ml abs. Aethanol gelöst, mit 5 ml Triäthylamin (0,05 Mol) und 4,5 g (0,1 Mol) Aethylamin versetzt und über Nacht gerührt. Anschliessend wird zur Trockene eingedampft, in Aether aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Aus der Aetherphase erhält man nach dem Trocknen und Einengen 5,5 g 4,6-bis-Aethylamino-5-nitro-2-trifluormethyl-pyrimidin vom Fp. 60-65°.

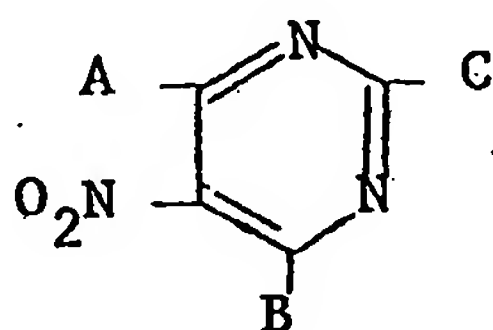
Beispiel 14

a) 5,25 g (0,02 Mol) 4,6-Dichlor-5-nitro-2-trifluormethyl-pyrimidin werden in 100 ml abs. Aethanol gelöst und auf -30°C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden 2,0 g (0,02 Mol) Triäthylamin und 0,9 g (0,02 Mol) Aethylamin zugesetzt. Zuerst wird während 4 Std. bei -20° bis -30°, anschliessend 6 Std. bei 0° gerührt. Nach dem Stehenlassen über Nacht bei 20° wird das Reaktionsgemisch zur Trockene eingeeengt, der Rückstand in Aether aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen und Einengen der Aetherphase erhält man 5,3 g 4-Aethylamino-6-chlor-5-nitro-<sup>2</sup>-trifluormethyl-pyrimidin als hellgelbes Öl  
 $n_D^{20}$  : 1,4985.

b) 5,4 g (0,02 Mol) 4-Aethylamino-6-chlor-5-nitro-2-trifluormethyl-pyrimidin werden in 100 ml abs. Aethanol gelöst, mit 2,3 g Triäthylamin (0,023 Mol) und 1,7 g (0,023 Mol) 2-Aminobutan versetzt und über Nacht gerührt. Nach dem Eindampfen wird das Produkt in Wasser aufgenommen und mit Aether extrahiert. Man erhielt 4,5 g 4-Aethylamino-5-nitro-6-(2-butylamino)-2-trifluormethyl-pyrimidin  $d_D^{20}$  : 1,5209.

Eine Anzahl der zur Herstellung neuer Endprodukte der Formel Ia benötigten Ausgangsstoffe und Zwischenprodukte sind ebenfalls neue Verbindungen, welche entsprechend den in den ersten Abschnitten einiger Beispiele beschriebenen Methoden hergestellt worden sind. Eine Zusammenstellung solcher neuer Ausgangsstoffe und Zwischenprodukte wird in folgender Tabelle gegeben:

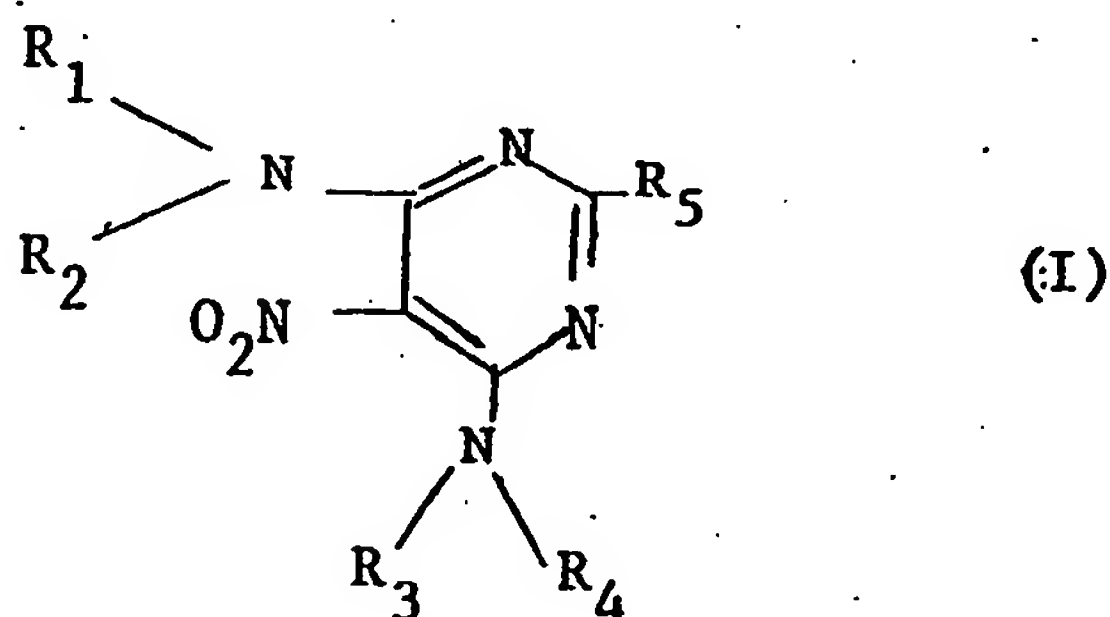
Ausgangsstoffe und Zwischenprodukte der Formel



A	B	C	physikal. Daten
Cl	Cl	SCH <sub>3</sub>	Fp. 58-60°
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH-	Cl	CH <sub>3</sub>	Fp. 61-63°
3-Pentyl-NH-	Cl	CH <sub>3</sub>	Fp. 42-44°
Sec. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -NH-	Cl	H.	Kp. 87° / 0,001 Torr
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -NH	Cl	Cl	Fp. 72-74°

P A T E N T A N S P R U C H E

- 1.) Mittel zur Hemmung des Pflanzenwachstums, insbesondere herbizides Mittel, gekennzeichnet durch den Gehalt an mindestens einem 5-Nitropyrimidinderivat der Formel I



als Wirkstoff, worin

$R_1$  einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Alkenylrest mit höchstens 5 C-Atomen, einen niederen Cycloalkyl-, Alkoxyalkyl-, Cyanoalkyl- oder Hydroxy alkyl-rest,

$R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander je Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,

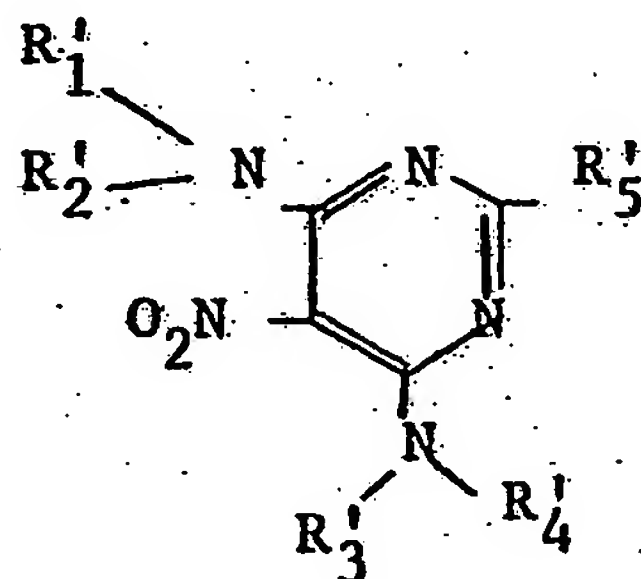
$R_4$  einen niederen Alkyl- oder Cycloalkylrest, und

$R_5$  Wasserstoff oder einen niederen Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkoxy-, Alkylamino- oder Dialkylaminorest oder ein Halogenatom

bedeuten, oder durch den Gehalt an einem Additionssalz eines solchen Nitropyrimidinderivats mit anorganischen oder organischen Säuren.

- 2-) Mittel gemäss Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem 5-Nitropyrimidinderivat der Formel I, oder an einem Additionssalz davon, worin die in 4- und 6-Stellung stehenden substituierten Aminoreste voneinander verschieden sind.
- 3.) Mittel gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass im Nitropyrimidinderivat der Formel I mindestens einer der Reste  $R_1$  und  $R_4$  ein verzweigter Alkylrest mit 3 bis 5-C-Atomen ist.
- 4.) Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Nitropyrimidinderivat der Formel I das Radikal  $R_5$  einen der Reste  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $OCH_3$ ,  $CF_3$  oder  $CCl_3$  darstellt.
- 5.) Verfahren zur Hemmung des Pflanzenwachstums, insbesondere zur selektiven Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, dass man als Wirkstoff ein Nitropyrimidin-derivat der Formel I des Anspruchs 1 oder ein Additionssalz eines solchen Pyrimidinderivats mit Säuren oder ein einen solchen Wirkstoff enthaltendes Mittel gemäss Anspruch 1 verwendet.

6.) Neue 5-Nitropyrimidinderivate der Formel Ia



(Ia)

worin

$R'_1$  einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Alkenylrest mit höchstens 5 C-Atomen, einen niederen Cycloalkyl-, Hydroxalkyl- oder Cyanoalkylrest,

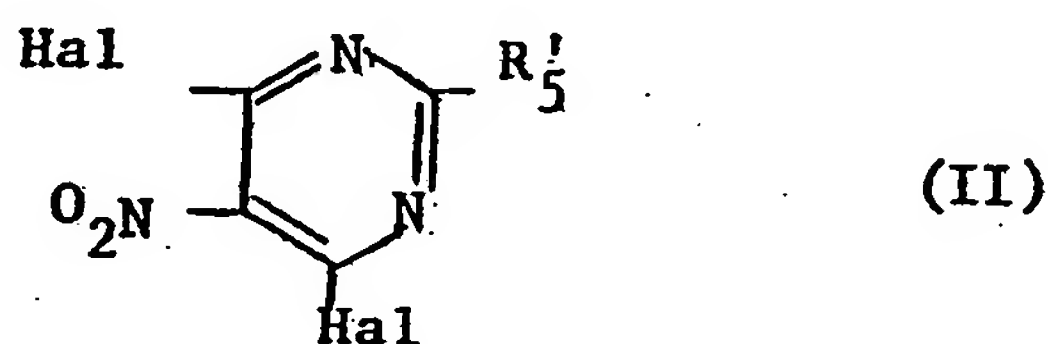
$R'_2$  und  $R'_3$  unabhängig voneinander je Wasserstoff oder einen niederen Alkylrest,

$R'_4$  einen Alkylrest mit 2 bis 6 C-Atomen oder einen niederen Cycloalkylrest, und

$R'_5$  den Methoxyrest, einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, den Dimethylaminorest oder einen Trihalogenmethylrest bedeuten.

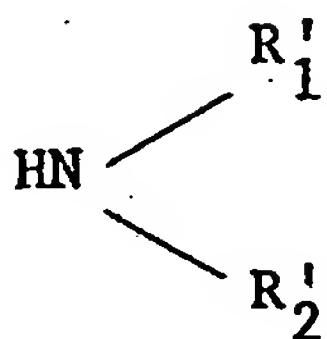
7.) Nitropyrimidinderivate gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel Ia das Radikal  $R_5$  einen niederen Alkylrest bedeutet,  $R'_1$  und  $R'_4$  Cycloalkyl- oder Alkylreste sind, von denen mindestens einer verzweigt ist, und die substituierten Aminoreste in 4- und 6-Stellung voneinander verschieden sind.

8.) Verfahren zur Herstellung neuer 5-Nitropyrimidinderivate der Formel Ia des Anspruchs 6, dadurch gekennzeichnet, dass man ein 4,6-Dihalogen-5-nitro-pyrimidin der Formel II

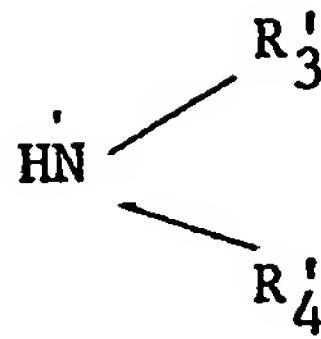


worin  $R'_5$  die unter Formel Ia im Anspruch 6 angegebenen Bedeutungen hat und Hal je für ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor oder Brom steht, gleichzeitig mit 2 Mol

eines der Amine oder nacheinander mit je einem Mol der beiden Amine der Formeln III und IV



(III)



(IV)

in Gegenwart eines säurebindenden Mittels und vorzugsweise eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels umgesetzt, wobei die Radikale  $\text{R}'_1$  bis  $\text{R}'_4$  die in Anspruch 6 angegebenen Bedeutungen haben.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**